

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-102536

(43)Date of publication of application : 05.08.1980

(51)Int.Cl.

C07C 57/05
// B01J 23/88

(21)Application number : 54-008766

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1979

(72)Inventor : KADOWAKI YUKISHIGE
SARUMARU KOHEI
SHIBANO TAKESHI

(54) PREPARATION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare acrylic acid in a high space time yield with suppressing explosion, by the two-step vapor phase catalytic oxidation of propylene with specific rate of O₂ feeding under specific conditions in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: Mixed gas comprising propylene, steam and air is converted mainly to acrolein in the first reaction step, and the produced gas is converted mainly to acrylic acid in the second step reaction. (A) The catalyst of the first reaction is a composite oxide catalyst expressed by the formula (aWx are the atomic ratio of each element). (B) In the first step reaction, propylene, steam and air are mixed at specific ratios. The mixed gas is fed to the catalyst layer and the reaction temperature is adjusted to 260W370° C. (C) In the second step reaction, the gas produced in the first step reaction, the waste gas and air or oxygen are mixed at specific ratios. The mixed gas is fed to the catalyst layer, and the temperature of the feed gas is adjusted to ≤280° C.

$$\text{Mo}_a\text{B}_1\text{b}\text{Ni}_1\text{c}\text{Co}_d\text{Fe}_e\text{Na}_f\text{Mn}_g\text{B}_h\text{K}_1\text{Bi}_1\text{J}_1\text{O}_x$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—102536

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 57/05
B 01 J 23/88

識別記号

庁内整理番号
7457—4H
6674—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ アクリル酸の製造法

⑯ 特 願 昭54—8766

⑰ 出 願 昭54(1979)1月30日

⑱ 発 明 者 門脇幸重

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13
15番地三菱油化株式会社中央研
究所内

⑲ 発 明 者 猿丸浩平

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13

⑲ 発 明 者 芝野毅

15番地三菱油化株式会社中央研
究所内四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社技術開発研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 猪股清

外2名

明 細 書

発明の名称 アクリル酸の製造法

特許請求の範囲

プロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスを第一段反応に付してプロピレンを主としてアクロレンに転化させ、第一段反応生成ガスを第二段反応に付してアクロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施することを特徴とする、アクリル酸の製造法。

A. 第一段反応で使用する触媒が下式で表わされる複合酸化物触媒であること。



ここで、 $a \sim x$ は各元素の原子比を表わし、

$a = 12$ としたとき下記の値をとる。

$b = 4 \sim 7$

$c = 0.05 \sim 5$

$d = 0.05 \sim 5$

$e = 0.05 \sim 2$

$f = 0 \sim 1$

$g = 0 \sim 1$

$h + i = 0.01 \sim 1$

$j = 0.02 \sim 2$

$k = 0 \sim 1$

$l = 6 \sim 48$

$x =$ 酸素以外の元素の原子価を満足させる数

B. (1) 第一段反応で触媒層に供給するプロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスの組成が酸素対プロピレンモル比 $1.1 \sim 2.0 : 1$ 、プロピレン濃度 $7 \sim 13\%$ 、スチーム濃度 $2 \sim 30\%$ 、であつて触媒層に導入する前の混合ガスの温度が 260°C 以下であり、かつ(2) この第一段触媒層上での反応条件が反応温度 $260 \sim 370^\circ\text{C}$ 、接触時間 $1 \sim 8$ 秒、であること。

C. 第二段反応での触媒層に供給するガスが第一段反応生成ガスと第二段反応生成ガスから分離

された焼ガスに空気又は酸素ガスが添加されたガスとの混合ガスであつて、(1)その酸素含量が第一段反応に付された混合ガス中の酸素量とここで添加された酸素量との合計量(N)と第一段反応に付された混合ガス中のプロピレン量(M)とのモル比(X:Y)が1.6~2.8:1となる量であり、かつ(2)この第二段触媒層に導入される前の混合ガスの温度が280℃以下であること(ただし、上記焼ガスは、第二段反応生成ガスを冷却して、アクリル酸の大部分を凝縮させて除去したあとの焼ガスの一部である)。

発明の詳細な説明

[I]発明の背景

技術分野

アクリル酸の製造方法としてプロピレンを空気を用い二段階に気相接触酸化する方法は公知であり、現在既に工業化されている。この方法の第一段では、プロピレンを空気とスチーム又は酸素等の不活性ガスと混合して供給して、プロピレンを

(3)

—1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号等公報に、又第二段の触媒の例としては特公昭44-12129号、同48-19296号、同49-169号、同49-11371号、同52-10432号、同52-31326号、特開昭46-2011号、同47-8360号、同49-43922号、同49-61117号、同49-124016号、同49-133317号、同50-25520号、同50-93918号、同52-23589号、同52-29483号、同52-29484号、等公報でいずれも収率は90%程度或いはそれ以上の高収率で目的物を与えるとしている。然しながら、これらの触媒を用いて工業的にアクリル酸の製造を実施する場合には、目的物収率以外の他の工業的條件の実現で種々の困難を伴う。

そのような問題点の一つには、十分に高い生産性即ち空時収量で目的物が得られる必要があるところ、その為に原料中のプロピレン濃度を高めると燃焼限界の制約もあつて、目的物を得るに十分な酸素量が供給し得ず、プロピレン又はアクロレンの反応率の低下となつて単収率が低下するこ

(5)

空気とスチーム又は酸素等の不活性ガスと混合して供給して、~~プロピレン~~を主としてアクロレン及び副生量のアクリル酸に転化させ、この出口ガスは生成物を分離することなく第二段の反応器に供給して第二段で主としてアクロレンをアクリル酸に転化する。生成したアクリル酸は一般には冷却されて水溶液としてガス流から回収され、引続く精製工場で抽出^{または}蒸留等の操作を経て単離される。或は、第二段出口ガス流は予冷されたのち適当な溶剤でアクリル酸を吸収して分離する方法も提案されている。

これら一連の工程に於いては、その酸化触媒の性能が経済性を大きく支配するので、各段の触媒については数多くの提案がなされている。現在ではこれら触媒の性能は、目的とするアクロレン或いはアクリル酸の収率の面では、経済的に実施するのに一応充分に高い値が得られていると考えられる。例えば第一段触媒の例では、特公昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47-42813号、同48

(4)

と、或は触媒層入口部でホットスポットが生じ易くて温度の暴走の危険があると共に過度の発熱で触媒の劣化を起すことなどがある。(なお、ホットスポット発生の防止策として簡便には、発熱の大きな部分の触媒を他の不活性な物質で希釈する方法が例えば特公昭34-9859号公報に示されるように一般的方法として公知であつたが、アクリル酸製造を目的とするものでは例えば特開昭51-127013号公報に開示されている)

一方、プロピレン及びアクロレンは空気と混合して爆発性ガスとなるから、これらの形成を避け且つ反応に必要な酸素量を導入するのに、酸素、スチーム等の不活性ガス、特にスチーム、の添加が一般的方法として行われている。然し、スチーム量が多いと得られるアクリル酸水溶液の濃度が低下するからアクリル酸の分離コストが増大するか或は回収ロスが増加する等の不利を生ずる。これを解決する方法として、反応生成ガスから冷却又は溶媒吸収等によつてアクリル酸及び水を回収分離した残ガス(主として酸素、炭酸ガス、一酸

(6)

化炭素等とその他未反応プロピレン、アクロレン、
 炭素時を含む)をリサイクルしてスチームと置き
 代えることにより得られる水溶液のアクリル酸濃
 度を高めることが当然考えられ、例えば特公昭53
 -30688号、特開昭51-36415号、同52-
 108917号、同53-15314号 等公報に開示さ
 れている。しかし、廃ガス組成は反応条件により
 異なつて変動するものである為、これを加えるこ
 とによつて燃焼範囲を避ける手は運転操作が複
 雑となり、危険を伴う欠点を有する。

空時収量を高める手段として、空間速度を大と
 して接触時間を小さくして反応させる方法が考え
 られる。しかし、その場合は、反応温度が必然的
 に高くなるが、これが為には反応の選択性は低下す
 る方向になるほか、触媒寿命は短縮されることと
 なる。更に以下に述べるアクロレンの自動酸化に
 よる反応器空間部に於ける暴走的燃焼反応の点で
 も高温側での運転は不利となる。

空時収量を高める他の手段として、反応圧力を
 高めて単位時間の処理量を増加させる方法がある。

(7)

段出口ガス流を冷却し、生成したアクリル酸を水
 溶液として分離回収し、残るガス流を第一段及び
 第二段へ分割してリサイクルする方法を開示してい
 るが、第一段出口でのアクロレン燃焼対策として「空
 気及び廃ガスを第一段階の後方で触媒帯域から出た直後
 の反応ガス混合物に150~320℃の混合温度までの迅
 速な冷却下に添加混合する」ことが提案されている。
 この方法はアクロレンの燃焼対策の一つとして有
 効な方法を示唆するものであるが、第一、第二の
 各段へ廃ガス及び空気を特定範囲に制御した流量
 で供給する必要がある為、燃焼範囲を避けてブラ
 ントのスタートアップ或はシャフトダウンを行う
 などの非正常操作の際は極めて複雑な操作を要し、
 危険を伴う不利がある。特に廃ガスは前述の如く
 各段の反応率により残存酸素量が異なるので、常時
 出口酸素濃度を検知して空気供給量、リサイクル
 ガス量或は反応温度等を制御する必要があり、運
 転操作は煩雑となる。また、特定された温度範囲
 150~320℃は燃焼の抑制不能の範囲を含み、目
 的に對し不十分であると解される。特開昭53-

(9)

これは、ある圧力範囲までは有効な方法である。
 しかし、圧力が高くなると、ガスの分子拡散速度が低
 下する為ガス流本体と触媒表面間の拡散抵抗が増
 大することとなり、結果として目的物収率を低めてしま
 うことになるので、その採用には制限がある。

プロピレンの二段階接触酸化によるアクリル酸
 の工業的製造に伴う困難な問題の第二は、第一
 段反応の出口気相部に於いてはアクロレンの自動
 酸化によると考えられる暴走的燃焼反応が起る危
 険があり、これを何如にして回避又は抑制するか、
 ということである。本発明者らの実験では、この
 燃焼はアクロレンが酸素と共存するとき生起する
 が、ガス温度が高温度ほど、アクロレン分圧が高い
 ほど、また空間容積が大で滞留時間が長いほど、
 反応速度は大となつて急激な燃焼となる。

従つて、空時収量を高めて安全な条件で生産す
 るには、それなりの対応技術を要するのであるが、
 これらの問題を解決する手段として例えば次の方
 法が公知である。すなわち、特開昭51-36415
 号公報は、プロピレンの二段酸化法に於いて第二

(8)

15314号公報に記載された方法も有効であろう
 が、第一段反応での燃焼範囲の形成を廃ガスのリ
 サイクルによつて回避している点で特開昭51-
 36415号公報記載の方法と変らない。

このように、前記したそれぞれの提案はそれな
 りの問題点改善の方法を示しているが、本発明者
 らの信ずるところによれば工業的見地からは未だ
 満足し得る技術とは云えない。

〔II〕発明の概要

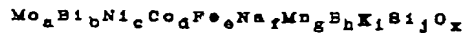
本発明は二段気相接触酸化法に認められる上記
 の問題点に解決を与えることを目的とし、第一段
 反応での特定の触媒の使用および特定の反応条件
 ないし運転条件の選択実施、並びに第二段反応で
 の特定の触媒での酸素の供給及び特定の反応条件
 ないし運転条件の選択実施によつてこの目的を達
 成しようとするものである。

従つて、本発明によるアクリル酸の製造法は、
 プロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガス
 を第一段反応に付してプロピレンを主としてアク
 ロレンに転化させ、第一段反応生成ガスを第二段

(10)

反応に付してアクロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施すること、を特徴とするものである。

A. 第一段反応で使用する触媒が下式で表わされる複合酸化物触媒であること。



ここで、 $a \sim x$ は各元素の原子比を表わし、

$a = 12$ としたとき下記の値をとる。

$$b = 4 \sim 7$$

$$c = 0.05 \sim 5$$

$$d = 0.05 \sim 5$$

$$e = 0.05 \sim 2$$

$$f = 0 \sim 1$$

$$g = 0 \sim 1$$

$$f + g = 0.01 \sim 1$$

$$h = 0.02 \sim 2$$

$$i = 0 \sim 1$$

$$j = 6 \sim 48$$

(11)

本発明は、プロピレンを接触酸化してアクリル酸を製造するプロセスに関して工業的に安全かつ経済的な方法を確立すべく酸化工程に関連する基礎的事項、即ち改良された酸化触媒の特性の解明、燃焼限界の精測、アクロレンの自動酸化速度の測定等を行なつた結果、見出された幾つかの新事実に基づいて、反応原料、ユーティリティが効率的であると共に運転条件及び操作の安全性が高い工業的に有利な方法を提供するものである。

(III) 発明の具体的説明

上記のように、本発明方法はプロピレンの二段階気相接触酸化によるアクリル酸の製造に関する。そして、本発明方法は、第一段反応で使用する触媒の組成および各段での反応条件ないし運転条件が特定されているのであるが、これらの本発明に固有の要件以外については、前記したような先行技術その他で開示されあるいは公用されている条件を本発明の趣旨に反しない範囲で利用すればよい。

(13)

x = 酸素以外の元素の原子価を満足させる数
B. (1) 第一段反応で触媒層に供給するプロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスの組成が酸素対プロピレンモル比 $1.1 \sim 2.0 : 1$ 、プロピレン濃度 $7 \sim 13\%$ 、スチーム濃度 $2 \sim 30\%$ 、であつて触媒層に導入する前の混合ガスの温度が 260°C 以下であり、かつ (2) この第一段触媒上での反応条件が反応温度 $260 \sim 370^\circ\text{C}$ 、接触時間 $1 \sim 8$ 秒であること。

C. 第二段反応での触媒層に供給するガスが、第一段反応生成ガスと、第二段反応生成ガスから分離された廃ガスに空気又は酸素ガスが添加されたガスとの混合ガスであつて、(1) その酸素含量が第一段反応に付された混合ガス中の酸素量とここで添加された酸素量との合計量(X)と第一段反応に付された混合ガス中のプロピレン量(Y)とのモル比(X:Y)が、 $1.6 \sim 2.8 : 1$ となる量であり、かつ(2) この第二段触媒層に導入される前の混合ガスの温度が 280°C 以下の条件下にあること(ただし、上記廃ガスは第二段反応生成ガスを冷却して、アクリル酸の大部分を凝縮させて除去したあとの廃ガスの一部である)。

(12)

1. 第一段反応

本発明は、第一段に使用される触媒及び反応条件に一つの特徴を有する。第一段の反応では、目的物の生産性即ち空時収量を高める為に、原料ガス組成としてプロピレン濃度を高く、反応に必要とする最少の酸素量、燃焼範囲の回避に必要とする最少限の希釈ガス量を用いて、この原料ガスを一回通過で高い収率で目的物に転化させ、一方安定な長寿命の触媒組成物を使用する。具体的にはプロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガス中の濃度 $2 \sim 30\%$ 、好ましくは $5 \sim 25\%$ 、酸素対プロピレンモル比 $1.1 \sim 2.0 : 1$ 、好ましくは $1.2 \sim 1.8 : 1$ 、プロピレン濃度 $7 \sim 13\%$ 、好ましくは $8 \sim 12\%$ の範囲を使用する。

燃焼範囲外の組成と^すなる為に用いる希釈ガスは、一般には酸素、炭酸ガス、スチーム等が用い得るが、本発明では運転操作が安全に実施出来、燃焼限界及び熱伝導率の面で最も効果的であり、且つ触媒の反応性を安定に保つことの出

(14)

来るスチームを必要最少量用いる。然しこの原料ガスは、組成により異なるけれども約 300℃ 以上の高温では空間に滞留するとプロピレンが分解して燃焼する危険があるので（後記参考例参照）、予熱は 260℃ 以下、好ましくは 130～250℃、で反応器へ導入する必要がある。この為、触媒の必要とする反応温度までの原料ガスの予熱を更に要するときは、反応管入口部へ氧化铝、アルミナ、アランダム、カーボランダム等の不活性物質粒を充填した予熱層を設ける方法が推奨される。

このような原料ガスを用いて高転化率でアクロレン及びアクリル酸を得るには、触媒の選択性が高くなければならない。何故ならば、触媒の選択率が高くなければ酸素の不足をきたし、反応温度を上げる等の方法では転化率が上げられず、また酸素不足は触媒を還元することになつて寿命を短縮することも起り得るからである。また、プロピレン濃度 7～13%、酸素対プロピレンモル比 1.1～2.0 と云つたプロピレン高濃

(15)

はその全部が前記の組成のものである必要はない）。触媒の形状はこの種の触媒に可能な任意のものでよいが、先ず粒子内拡散抵抗を小さくする為には細孔容積は機械的強度が保ち得る範囲で大きいことが好ましく、また外表面積／体積比が大となる形状たとえは小径で長軸の円柱、平板状円柱、くら型、リング状等が一般に好適である。

第一段の反応は接触時間 1～8 秒で行い、プロピレン反応率 90% 以上となる温度の設定が好ましい。接触時間がこれより短いと反応熱の除去が困難となる他、反応率を 90% 以上とするため温度は必然的に高くなるから、反応器出口でのアクロレンの自動酸化の防止が本発明の手段を適用しても困難となる。反応温度は 370℃ 以下、好ましくは 350℃ 以下が本発明を適用して効果的である。しかし、温度が 260℃ を下廻るときは、プロピレン反応率が下つて目的に合わない。好ましい反応温度は 270～350℃ である。また、接触時間が 8 秒を上廻るときは、空時収

(17)

特開 昭55-102536(5)

収で酸素量が比較的少ない条件下で長期に亘り高い性能を保持するには、特別な触媒が必要である。本発明に特定される触媒組成物はこれらの要件を満足するものであつて、これにより本発明のプロセスが始めて工業的に可能となつたといふことができる。

本発明の第一段反応で使用する触媒は、前記一般式で表わされる。この触媒は、組成が前記の通りであれば、その製造法は特に限定されない（触媒の製造法は後記実施例にその一例が開示してあり、また前記した各種公知例の記載を参照すれば当業者ならば適当な製造法を容易に知ることができる）。また、前記表示元素の外に、この種触媒に慣用されるアルミナ、カーボランダム等の担体物質ないし希釈剤の使用を排除するものではない。さらにまた、特に固定床触媒を使用する場合に、局部発熱を抑える等の目的で反応ガスの流れ方向に触媒活性の分布を持たせるべく組成の異なる触媒を複数種用いることも可能である（その場合は、複数種の触媒

(16)

量の点で経済的でない。2～6 秒の接触時間が好ましい。

プロピレンの反応率は第一段での目的物アクロレン及びアクリル酸の合計の収率が最大となる値をとるべきで、本触媒では 95% 以上となるのが普通である。プロピレン反応率 90% 以下での運転は、第二段へ導入されるプロピレン濃度が増えることによりプロピオン酸の副生量を増加し、品質上の問題を生ずることがあるので好ましくない。

2. 第二段反応

第一段の触媒層出口に於いて、第二段出口ガス流から冷却によりアクリル酸（およびその他の炭酸性成分たとえは水）等を回収除去した残ガスの一部と空気又は酸素ガスとの混合ガスが添加され、速やかに混合されて、流体温度を 280℃ 以下、好ましくは 200～270℃ に冷却すると同時にアクロレン分圧を下げる。これによりアクロレンの自動酸化に起因する燃焼を実質的に無視し得る程度に抑制が可能となる。上記

(18)

温度への冷却は、熱交換器による方法との並用も可能である。

本発明者らの実験では、この自動酸化の速度は空間形状等により若干の差異があるが、アクロレン分圧に対して1～2次の範囲の依存性を持ち、見掛けの活性化エネルギーは35～60 Kcal/モルの範囲にあつて著しく大きいことが判明した。なお、第一段の酸化反応の速度はプロピレン分圧に略一次で、活性化エネルギーは8～15 Kcal/モルであるので、自動酸化を抑えて空時収量を大とするにはプロピレン分圧を上げて反応温度を下げる方向が効果的であることが判る。

第一段出口に加える酸素量は第二段の反応に必要とする量であつて、第一段入口に供給した量との合計で第一段入口に供給したプロピレンに対し、1.6～2.8倍、好ましくは1.7～2.6倍、となるように空気又は酸素ガスを供給する。添加される空気或は酸素ガスは焼ガスと混合して添加されるので、第一段出口ガスとの混合も

(19)

度でアクロレン反応率90%以上となり、アクリル酸選択率の高い安定な触媒であれば使用可能である。たとえばモリブデンおよび(または)バナジウム基触媒、特に多元系触媒、具体的には、たとえば、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニッケル、ニオブ及び銅等からなる複合酸化物がある。

第二段反応器出口ガスからのアクリル酸の回収は、冷却によりアクリル酸を水その他の凝縮性の物質と共に凝縮させて行なうのがふつうである。冷却は、適当な冷却器ないし熱交換器を一段または多段に配置してなる冷却装置を使用して行なうことができる。この際、アクリル酸の重合を防止する方法として、凝縮した生成液に重合防止剤を添加し、この液と露点近くまで予め冷却された生成ガスとを交流接触させて、冷却と同時に重合防止剤を混合して、凝縮性物質を分離する方法もある。冷却は、ガス温度が50～5℃になるような程度に行なうのがふつうである。この温度では、アクリル酸の外に他の

(21)

爆発組成の形成はなく安全に行なえる。第一段出口ガスは例えば空気をそのまま混合する場合は、混合過程で局部的にアクロレンの爆発範囲組成となるので安全上好ましくない。リサイクルする焼ガスは主には窒素、炭酸ガス、一酸化炭素、未凝縮の水、アセトアルデヒド等であるが、未反応のプロピレンやアクロレンが運転条件によつて相当量含有される。この未反応アクロレンは第二段でアクリル酸に転化されるので、リサイクルのないプロセスに比しアクリル酸収率を高くすることが可能となる。この為、凝縮したアクリル酸水溶液中に含有されるアクロレンを減圧にして或は空気又は窒素ガスをキャリアーとしてストリップングする等の適当な方法で回収し、前記の焼ガスに混じてリサイクルすることは有益である。リサイクルガス量は、第二段出口ガスの20～70%の範囲が効果的でありまた実用的である。

第二段に用いる触媒は特に限定されず、220℃～340℃程度の温度で接触時間0.5～6秒程

(20)

凝縮性物質たとえば水、副生した酢酸等も凝縮するが、未反応のアクロレンも一部溶解して凝縮物中に含まれる。

凝縮性物質を分離したのち冷水と接触させて未凝縮のアクリル酸を吸収して回収することは有益である。しかし、多量の水を用いると次工程で水を分離するのに不経済であるから、使用する水の量は必要最小限とするのが好ましい。

3. 各段反応器その他

第一段および第二段の反応圧力は、特に高めする必要はなく、ゲージ圧0～3 kg/cm²、好ましくは0～2 kg/cm²、での反応が高収率で目的物を得るのに適する。

用いる反応器は多管式の熱交換器型が常用されているが、本発明には反応管内径15～40%、好ましくは15～30%のものをを用い、熱媒体は反応ガスと並流とするのが、局部発熱を抑え反応温度を平滑化するのに有効である。又、空時収量を大きくとる為に、発熱の大きくなる入口部から中央部にかけて、単位容積当りの触媒活性

(22)

を予め浸して充填することは有効であり、活性の異なる触媒を複数用いる方法の他、簡便にはローアルミナ、アランダム、ムライト、カーボランダム等の不活性粒子で触媒を希釈して充填する方法が効果的である。

4. 実施例

本発明に於て用語の定義は、次記によるものとする。

$$\text{接触時間 (秒)} = \frac{\text{充填触媒の見掛け容積 (L)}}{\text{反応温度、反応圧力下の原料ガス容積流速 (L/h)}} \times 3600$$

$$\text{プロピレン転化率 (\%)} = \frac{\text{供給プロピレンモル数} - \text{未反応プロピレンモル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{1成分の生成モル数} \times \text{1成分分子の炭素数}}{\text{供給プロピレンモル数} \times 3} \times 100$$

(23)

第 1 表

充 填 物	参考例-1	参考例-2	参考例-3	参考例-4
容 積 速 度 (L)	なし	なし	なし	なし
プロピレン反応率 (%)	350	260	350	350
CO ₂ の 生 成	5.5	ト レ ー ス	ト レ ー ス	ト レ ー ス
容積内ガスの組成	生 成	ト レ ー ス	ト レ ー ス	ト レ ー ス
	徐々に上昇	変化なし	変化なし	変化なし

(25)

$$\text{1成分の収率 (\%)} = \frac{\text{1成分の収率}}{\text{プロピレン転化率}} \times 100$$

〔原料ガスの加熱温度の限界〕

参考例 1 ~ 4

内径 150 mm、長さ 350 mm のステンレススチール製円筒状容器の上下端にガスの流出入用ノズルを付し、中央部へ副温用サーモカプルを設置し、容器全体を電熱ヒータにて加熱出来る如くした。この容器に原料ガスとしてプロピレン 10 %、空気 73 %、スチーム 17 % からなる混合ガスを圧力 1.5 kg/cm² ゲージ、滞留時間 4 秒にて流通させた。容器が空の場合及び不活性物質粒子を充填した場合のプロピレンの反応結果を第 1 表に示す。

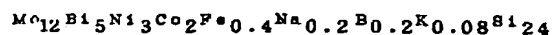
(24)

〔第一段触媒の調製とプロピレン高濃度反応〕

実施例 1

パラモリブデン酸アンモン 941 g を純水 4 L に加熱して溶解する、次に硝酸第二鉄 71.8 g、硝酸コバルト 258 g 及び硝酸ニッケル 387 g を純水 600 ml に加熱して溶解する。これら溶液を十分に攪拌しながら徐々に混合する。この混合液に、ホウ砂 8.5 g、硝酸ソーダ 3.8 g 及び硝酸カリウム 3.6 g を純水 400 ml に加熱して溶解した液を加え、十分に攪拌する。そこへ、硝酸ビスマス 1,077 g を硝酸 120 ml 及び純水 980 ml の硝酸水溶液に溶解した液を加えて、攪拌する。そこへ、さらにシリカ 640 g を加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱濃縮して、乾燥固化させる。得られた固形物を電気雰囲気中で 300 °C で加熱して分解させる。これを粉砕し、直径 5 mm × 高さ 3 mm に打錠成型する。このペレットを空気雰囲気中で 500 °C で 4 時間焼成して、触媒とする。付込原料量から計算される触媒の組成は、金属成分につき次の原子比を有する酸化物である。

(26)



この触媒 250 ml を希釈剤（ムライトボール）と 1 : 1 と混合し、内径 20 mm × 長さ 2,200 mm で熱媒体用のジャケットを付置した反応管に充填し、熱媒体として溶融塩を用いて 310℃ に加熱して、プロピレンの酸化反応を実施した。

反応ガスはプロピレン 10 体、空気 73 体、スチーム 17 体であり、反応管入口圧力 1.0 kg/cm² ゲージ、接触時間 4.2 秒でこの反応ガスを上記触媒床に流通させた。

結果は第 2 表の通りであり、30 日間に触媒性能は向上の傾向にあった。

第 2 表

	プロピレン 転化率(%)	AL 収率 (%)	AA 収率 (%)	(AL+AA) 選択率(%)
第 1 日	97.8	77.3	14.1	93.5
第 30 日	97.6	79.9	12.7	94.9

AL = アクロレン、AA = アクリル酸

(27)

〔第一段反応に於けるプロピレン濃度変化〕

実施例 5 ~ 6 及び比較例 1

実施例 4 の触媒を用いて反応原料ガスの組成を変え、各組成の反応で触媒性能の経時変化をテストした。

反応条件を第 4 表に反応結果を第 5 表に示す。

反 応 管：内径 20 mm × 長さ 2200 mm 熱媒体
ジャケット付

触媒充填量：250 ml（ムライトボール（4 mm
径）等量で希釈して充填）

反 応 圧 力：1.0 kg/cm² ゲージ

接 触 時 間：4.2 秒

第 4 表

	原 料 ガ ス 組 成 (体)			反応温度 (℃)
	プロピレン	スチーム	空 気	
実施例 5	8	25	67	310
" 6	12	10	78	310
比較例 1	14	0	86	335

(29)

実施例 2 ~ 4

実施例 1 と同様に第 3 表に示す組成の触媒を調製した。但し Mn はホウ酸マンガンを原料とした。反応温度以外は同じ反応条件にて反応を行った結果を第 4 表に示す。

第 3 表

	触 媒 組 成 (原子比)
実施例 2	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{24}$
" 3	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{B}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{K}_{0.03}\text{Si}_{18}$
" 4	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{6.5}\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{18}$

第 4 表

	反応温度 (℃)	プロピレン 転化率(%)	AL 収率(%)	AA 収率(%)	(AL+AA) 選択率(%)
実施例 2	305	97.5	78.5	13.5	94.4
" 3	300	98.2	75.8	14.6	92.1
" 4	310	98.3	77.9	14.2	93.7

(28)

	経過日数	プロピレン 転化率(%)		AL 収率(%)		AA 収率(%)		(AL+AA) 選択率(%)	
		1	30	1	30	1	30	1	30
実施例 5		98.6	97.9	77.9	81.5	13.8	11.6	93.0	95.1
" 6		97.0	97.1	74.4	79.3	14.6	12.8	91.8	94.9
比較例 1		92.1	92.1	64.7	64.7	16.3	16.3	88.0	88.0

第 5 表

(30)

反応容器内圧力 2.0 kg/cm²ゲージ

反応条件及び結果を第6表に示す。

第6表

・プロピレン基準のアクロレン
収率低下量

	容器容積 (ml)	滞留時間 (秒)	温度 (℃)	自動酸化量(%) (%)
実施例1	1100	6.5	280	トレース
比較例2	"	"	300	1.0
" 3	"	"	320	4.4
" 4	300	1.8	320	1.2

【廃ガスリサイクルの反応】

実施例8

内径20%×長さ3mのステンレススチール製反応管4本からなり、シエル側に熱媒体としてナイターを循環する方式の多管式反応器2器を直結し、第一段反応器の反応管出口直後に廃ガスと空気の混合ガスを供給する為のノズルを設けた。

第二段出口ガスは熱交換器で冷却され、気液分離器で主としてアクリル酸水溶液と廃ガスとに分

(32)

圧基準)の流速で予め200℃に加熱して第一段反応器へ供給し、反応系の圧力は1.0 kg/cm²ゲージに保つた。第二段出口ガスを約40℃に冷却して気液分離した後の廃ガスを毎時650ℓ、コンプレッサーで昇圧し、空気650ℓと混じて第一段出口のノズルへリサイクルした。第一段生成ガスとの混合ガス流は約250℃に保持され、第二段反応器へ供給された。

反応結果は第7表の通りであつて、60日間の経時的劣化は全くなく、原料供給部及び第一段出口部の温度は安定で異常はなかつた。

第7表

経過日数	プロピレン 転化率 (%)	AL転化率 (%)	AA収率 (%)
1日	98.4	99.2	83.5
60日	97.9	99.0	85.5

出願人代理人

猪股 清

実施例5及び6で高収率が得られ、性能の経時変化も認められない。一方比較例1は初期性能ですでに劣っていることが判る。

【アクロレン自動酸化の抑制】

実施例7、比較例2～4

第一段反応器出口に於けるアクロレン自動酸化量を温度を変えて次の如く測定した。

第一段酸化生成ガス流に本発明で特定される量の空気及びリサイクルする廃ガスに代えてその主成分である窒素ガスを混合して添加し、第一段反応器の出口ガス流をメイクアップした。該ガスを熱媒体により加熱された内容積既知のステンレススチール製容器に流通させ、流入ガス及び流出ガスの組成分析から自動酸化量を測定した。

流入ガス組成 アクロレン 4.68 %
アクリル酸 0.75 %
プロピレン 0.12 %
酸素 4.98 %
スチーム 20.07 %
窒素その他 69.40 %

(31)

離され、圧力調整弁を経た後、廃ガスの一部はオイルレスコンプレッサーを介して補給用の空気と混合され、前記ノズルにリサイクルされる配管とした。

第一段反応器下部(反応ガス入口側)へ磁装ラシヒリングを層高20cmに充填し、その上に実施例一4と同様にして調製した次記組成の触媒を各反応管当り700mlを、入口側200mlはラシヒリング100mlで希釈して充填し、反応管上部空間はラシヒリングを充填した。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_5\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{Fe}_{0.4}\text{Na}_{0.12}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.08}\text{S}_{124}$

第二段反応器へ次記組成のアクロレン酸化触媒を各反応管当り500mlを、入口部は触媒150mlを75mlのラシヒリングで希釈して第一段同様に充填した。

$\text{B}_{100}\text{Ni}_{43}\text{Mo}_{35}\text{V}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_3\text{S}_{180}$

(但し酸素につき表示省略)

第一段反応器は310℃、第二段は280℃に加熱し、原料ガスとしてプロピレン10%、スチーム15%、空気75%の混合ガスを毎時2240ℓ(0℃、1気

(33)

(34)

手 続 補 正 書

昭和 54 年 5 月 / 日

特許庁長官 顔 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年 特 許 願 第 8 7 6 6 号✓

2. 発明の名称

アクリル酸の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(605) 三 菱 油 化 株 式 会 社

4. 代 理 人

(郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

〔電話東京(211)2821 大代表〕

4230 弁 理 士 猪 股

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

(発送日: 昭和 年 月 日)

6. 補正によりする発明の数

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書を次の通りに補正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
8	10	何如	如何
9	12	シャフトダウン	シャットダウン
21	16	交流接触	向流接触
26	15	電気雰囲気	空気雰囲気
28	8	Mn _{0.3}	Mn _{0.1}
(第3表中実施例2の行)			
29	6	第4表	第5表
"	"	第5表	第6表
29	13	第4表	第5表
30	1	第5表	第6表
32	2	第6表	第7表
32	3	第6表	第7表
34	9	第7表	第8表
34	12	第7表	第8表

(1)

(2)